

JP 58 -96867

DERWENT-ACC-NO: 1983-713621  
DERWENT-WEEK: 198329  
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Outer component for watch - is plated with nickel-phosphorus alloy, ion plated with titanium and then treated to form titanium nitride

PATENT-ASSIGNEE: SUWA SEIKOSHA KK[SUWA]

PRIORITY-DATA: 1981JP-0194967 (December 3, 1981)

PATENT-FAMILY:	PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
	JP 58096867 A	June 9, 1983	N/A	003	N/A

INT-CL\_(IPC): C23C013/02; C25D007/00 ; G04B037/22

ABSTRACTED-PUB-NO: JP58096867A

BASIC-ABSTRACT: Outer part for a watch is coated with an undercoat Ni-P layer by wet-plating, an intermediate titanium layer by ion-plating and then a top-coat titanium nitride layer.

In further detail the Ni-P layer has thickness of 3-5 microns and contains 5-10% P. After the Ni-P layer is formed, titanium is ion-plated to a thickness of 0.6-1.2 microns. The titanium layer is then partially nitrided to form a titanium nitride layer having a thickness of 0.06-0.4 microns.

The coated outer part is useful as a case, crown, band, bezel, etc. for a watch. A golden titanium nitride layer formed by ion-plating has been used as a decorative film. However, it is hard and brittle, and its adhesiveness to the base metal is poor. These defects are now overcome by forming a Ni-P layer as an undercoat. The Ni-P layer also improves the corrosion resistance of the coated outer part.

TITLE-TERMS:  
OUTER COMPONENT WATCH PLATE NICKEL PHOSPHORUS ALLOY ION PLATE TITANIUM TREAT  
FORM TITANIUM NITRIDE

DERWENT-CLASS: M13

CPI-CODES: M13-F;

SECONDARY-ACC-NO:  
CPI Secondary Accession Numbers: C1983-067635  
Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1983-125012

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—96867

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 23 C 13/02  
13/04  
C 25 D 7/00  
G 04 B 37/22

識別記号

庁内整理番号  
7537—4K  
7537—4K  
6575—4K  
7027—2F

⑭ 公開 昭和58年(1983)6月9日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑮ 時計用外装部品

⑯ 特 願 昭56—194967

⑰ 出 願 昭56(1981)12月3日

⑱ 発 明 者 森田喜夫

諏訪市大和3丁目3番5号株式

会社諏訪精工舎内

⑲ 出 願 人 株式会社諏訪精工舎

東京都中央区銀座4丁目3番4号

⑳ 代 理 人 弁理士 最上務

明 細 書

1. 発明の名称

時計用外装部品

2. 特許請求の範囲

(1) 湿式メッキ法によって下地層にニッケルリン、イオンブレイティング法により中間層としてチタン層を、仕上層として酸化チタンを形成したことを特徴とする時計用外装部品。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、装飾用外装部品、特に金色の外装部品の改良に係り、外装部品基材に湿式メッキ法によって、下地層にニッケルリン、イオンブレイティング法により中間層としてチタン層を、仕上層として酸化チタンを、形成したことを特徴とする時計用外装部品に関するものである。

従来から、ケース、リューズ、バンド、ベゼルの腕時計用の外装部品は、装飾的要素を強く有

しているため、その外装部品の外観によって、その商品の価値額が左右されやすく、又常に携帯使用されるために、外装部品の品質が、長期間の携帯使用に耐える特性を有することが要求されていた。従って、時計用外装部品は、外観品質的には光沢や色調が優れ、材質的には耐食性や耐摩耗性が優れている必要があり、基材や表面処理には、十分な注意がなされてきた。これ等外装部品の中でも、金メッキ外装部品を使用した商品は、一般に高級品として扱われることから、この金メッキ外装部品は広く多用されてきた。しかし金メッキは、一般に材料費が高く、又硬度が低いことから長期携帯によって、外観品質が低下するという問題がある。

近年イオンブレイティング技術によって形成される硬質で耐食性の黄色のチタ化チタン膜が外装部品の表面処理膜として、更に金メッキに替り換える新しい表面処理技術として注目され、又金より大巾に低価なチタンを使用することによる製造コスト、特に材料費の大幅低下が期待されている。

このイオンブレーティング技術とは、活 化界図例である放電プラズマ中で導入されたガスと、蒸発金属とを、反応させて電界下で基盤に化合物を形成する反応性イオンブレーティング法、あるいは、金属や合金や非金属を放電プラズマ中で電解蒸着する非なるイオンブレーティング法が含まれる。又、この電解のかけ方として多段階方式、高周波をかける方式も公知となっている。

上述した従来の反応性イオンブレーティング技術によって形成される窒化チタン膜は、一般に硬質でモロいため、基材との密着性が悪く、更に膜の生成速度が遅いため厚膜が形成しにくく、かつ、基板の外装部品の耐食性が悪い場合には、窒化チタン層のみでは、耐食性の向上をはかれないという欠点があった。

本発明は、外装部品の表面処理膜をニッケルリンとチタンと窒化チタンの3層にすることによって上記、従来技術の欠点を解決し、上述した商品に適用しうるような金色の時計用外装部品を安価に提供しうる事が可能となった。

反応性イオンブレーティングを行い、 $0.06\text{A} \sim 0.4\text{A}$ の電流の $\text{HV} = 1200$ の窒化チタンを形成した。この結果、時計ケースは明るい黄金色を呈し24時間の人工汗及び人工海水浸漬の耐食性試験に耐え、更に350℃から常温に急冷する熱サイクル試験及び90°の折り曲げテストによっても、ハタリは生じなかった。又、表面硬度は $\text{HV} = 1000$ 以上有するため、実用換算試験によっても、摩耗やヤズの発生が認められなかった。

本発明になる金色外装部品により、実施例で示されたように耐食性、密着性が優れたものをつくる事ができた。その理由としては、従来、金色コーティング膜を形成するには、窒化チタン層のみ一層で形成するか、あるいは、チタンの上に窒化チタンを形成した2層により成るのが一般的な使い方であった。しかしながら、時計用外装部品は、他の装飾用部品と異なり、より高い耐食性と密着性を要求される。そのため、下地層としてニッケル、リンを形成することにより、下記の様な事が向上する。①外装部品用材料として、銅

以下、実施例に従って発明の詳細を説明する。

まず、湿式メッキ法により黄銅製の時計用ケースに3～5μのニッケル、リンメッキを施す。この際、ニッケル、リンメッキ中のリンの含有量は重量比で5%～10%含むものとする。次にこの表面にイオンブレーティング処理を施す。

第1図は、本発明の時計用外装部品を提供するためのイオンブレーティング装置の一例である。このイオンブレーティング装置を用いて、真空室1を排気系2によって排気管ガス導入系3より、アルゴンガスを導入して真空室1を、 $2 \times 10^{-4}$  Torrに維持し、イオン化電極6に同電源Aにより+50V～+60V印加し、さらに黄銅製の時計ケースからなる基板5に、-400V～-1200Vの電界を電源Bにより印加した後、蒸発源4、同電極Bを作動させて、チタンを $2.0 \sim 4.0 \text{ A/sec}$ の生膜速度で5分間イオンブレーティングを行い、 $0.6\text{A} \sim 1.2\text{A}$ のチタン膜を形成した。次に、ガス導入系のバルブを真空に切り替えて、 $7 \times 10^{-4}$  Torrに維持し、 $5 \sim 15 \text{ A/sec}$ の生膜速度で20分間

合金を用いた場合、上記の2層のみでは、人工汗及び海水の24時間の耐食試験に耐えることができないため下地でおぎなう必要がある。

②基材が黄銅の様なやわらかい金属を用いた場合表面にチタン及び窒化チタンの膜を形成しても外部から強い力が加わると、基材自体がへこんでしまい、そこからクラックが生じるといった問題があった。そのため、下地層として硬質のニッケル、リンを施しておく、その外力によるへこみが生じにくくなるという効果が生じる。この効果を持たせるためには、下地を厚くメッキするのが最善の方法である。

本発明によって、時計用外装部品を高価な金メッキを使用することなく、安価に使用することが可能となり、更に従来の一般的な金メッキでは実現できなかった硬質耐摩耗の外装部品を実現することができた。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の外装部品を提供するためのイ

オンプレーティング装置の断面図である。

- 1 ..... 真空室
- 4 ..... 蒸発源
- 5 ..... 基板

以 上

出 願 人 株式会社 興 防 精 工 会

代 理 人 弁 理 士 最 上 祐

第 1 図

